

## 洗淨による繊維の疲労に関する研究 (II)

ナイロン-6 繊維の微細構造への影響

木 藤 半 平・西 沢 信

Studies on the Fatigue of Fibers by the Repeated Washings (Part 2)  
The Effects of the Repeated Washings on the Fine  
Structure of Nylon-6 Fibers

by

Hanpei Kido, Makoto Nishizawa

The effects of the repeated washings on the fine structure of Nylon-6 fibers were investigated to elucidate the mechanism of the fatigue of Nylon-6 fibers which had been reported previously.

The following results were obtained.

- 1) The fact that N-end group of Nylon-6 fibers increased progressively by repeated washings can be considered as the results of cutting of the molecular chains by the repeated washings.
- 2) From the results of X-ray diffraction diagram of Nylon-6 fibers which show the change in the orientation of the crystalline region, it was suggested that partial disorientation of Nylon-6 fibers was caused by the repeated washings.
- 3) The fact that the variation of birefringence was also observed may further support the above results.
- 4) It can be concluded that the decrease of initial modulus of Nylon-6 fibers caused by repeated washings is the results of the cutting of molecular chains and the partial disorientation of crystalline region.

## 1 緒 言

<sup>1)</sup> 前報においてわれわれは洗淨操作の繰返しによって繊維は疲労するが、その1因として分子鎖切断による陥没を生じ、それによって分子鎖のすべりまたは引き抜けが起き、切断強伸度の低下あるいは初期弾性率の低下が考えられることを述べたが、本報においては疲労現象の機構を更に明確にする目的でナイロン-6 繊維について前報同様の処理を行い、アミノ末端基の定量、X線写真並びに複屈折の測定等により微細構造への影響についての検討を加え、分子鎖切断と同時に結晶部においても洗淨中の機械的応力の影響を受け変化が起きていると考えられる知見を得たので報告する。

## 2 実験方法

ナイロンー6 繊維を前報<sup>1)</sup>と同様に 40°C, 50°C の浴温, 50, 200 の浴比のもとに 5, 10, 15, 20, 25 の各時間ラウンドオメーターにて連続処理したもの及び対照として同温の浴に浸漬のみしたものを試料とした。ただしアミノ末端基測定の試料についてはすすぎ後残留する洗剤による pH の影響を除くため洗剤を用いず温水にてラウンドオメーターで処理したものである。

### (1) アミノ末端基の測定<sup>2) 3)</sup>

試料はソックスレー抽出器を用いてエーテル抽出 2 時間, エチルアルコール抽出 2 時間後蒸留水で洗浄し, さらにエチルアルコールで洗浄後真空乾燥を行って精製したものをを用いた。上記精製したナイロンー6 繊維を 0.8~0.9g 精秤し, これをフェノール:メチルアルコール=70:30 の混合溶液 100ml 中に加えて常温で溶解させ, チモールブルーを指示薬として 0.05N-メタノール性塩酸溶液で電位差滴定を行い, これより遊離したアミノ基を算出し, 試料 1g 当りの当量数で表わした。

### (2) X 線 写 真

理学電機製の X 線発生装置により, 試料繊維 50 本を揃えこれに垂直に 15mA, 35KV の条件下で X 線を 3 時間照射した。

### (3) 複屈折の測定<sup>4) 5)</sup>

複屈折は浸液法 (Becke 法) によって繊維の屈折率の測定を行って求めた。浸液はブチルステアレート, トリクレジルホスフェート, ジフェニルアミンを適量に混合して異った屈折率をもつ各種浸液を Abbe 屈折計を用いて調製した。上記浸液中に試料を 1 昼夜浸漬後繊維軸に平行な屈折率 ( $n_{//}$ ) と繊維軸に垂直な屈折率 ( $n_{\perp}$ ) をそれぞれ島津製 SPD 型偏光顕微鏡にて測定し,  $n_{//}-n_{\perp}$  をもって複屈折とした。屈折率は温湿度による影響大なるため, 温度  $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , R. H  $65 \pm 2\%$  の恒温恒湿室にて測定し, それぞれの試料の繊維 10 本ずつについて測定しその平均値で表わした。

## 3 実験結果及び考察

### (1) アミノ末端基について

C—C 結合と C—N 結合とでは 1 次結合力が異なることから, 分子鎖の切断が起きるとしたら C—N 結合の方が切断し易いと考えられる。従って分子鎖切断によってアミノ末端基の増加することと考えられ, その測定を行った結果が第 1 表である。

第 1 表 ナイロンー6 繊維のアミノ末端基量の変化

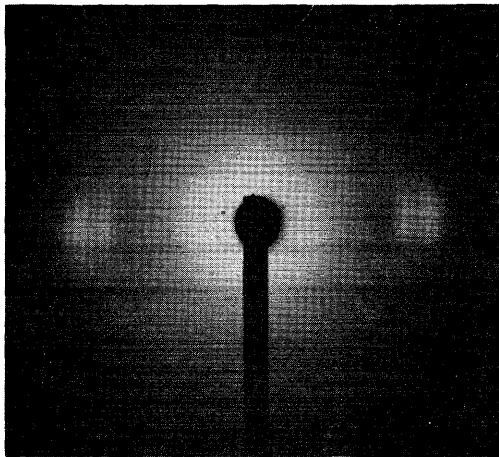
処 理 時 間 (hr.)	0	10	25
アミノ末端基量 (eq./g.fiber)	4.21	4.50	4.88

浴温50°C, 浴比50でラウンドオメーターによる洗淨処理の繰返しを行ったものと未処理のものを対比したが、明らかに<sup>1)</sup>アミノ末端基は増加し、処理時間によっても差異のあることが認められた。このことから前報にも報告したように、洗淨操作の繰返しの間に分子鎖の切断が起きるが、おそらくその切断はC—N結合の部分に起きると思われる結果であった。

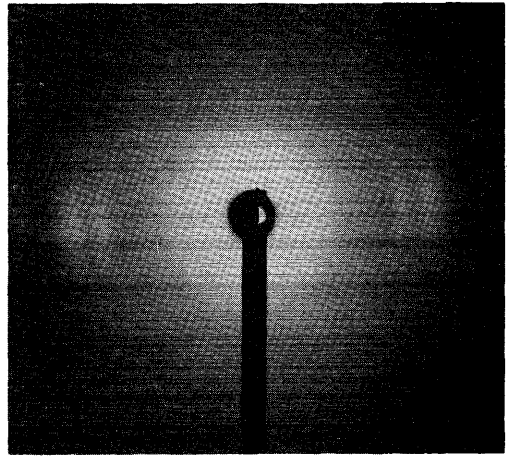
## (2) X線写真について

前述の如く洗淨操作による疲労現象が単に分子鎖切断のみによるものでなく、結晶部にも影響があるかどうかを検討するため、繊維のX線写真を撮影したが、その結果を写真(1)に示した。これは浴温50°C, 浴比50の処理条件で10, 25時間処理したものと未処理のナイロンー6繊維についての写真であるが、(a)未処理のものに比して処理したものでは干渉スポットの長さが長くなり、処理時間が長くなると一層この傾向は明確に現われると同時に、干渉スポットが不明瞭になっていくことが認められ、このことは Lyons 等の報告から結晶部の配向の乱れを示すものと考えられる結果である。<sup>6)</sup>

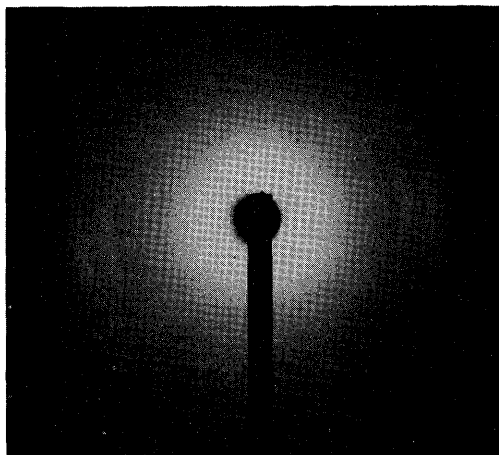
写真(1) X線写真



(a) 未処理



(b) 10時間処理

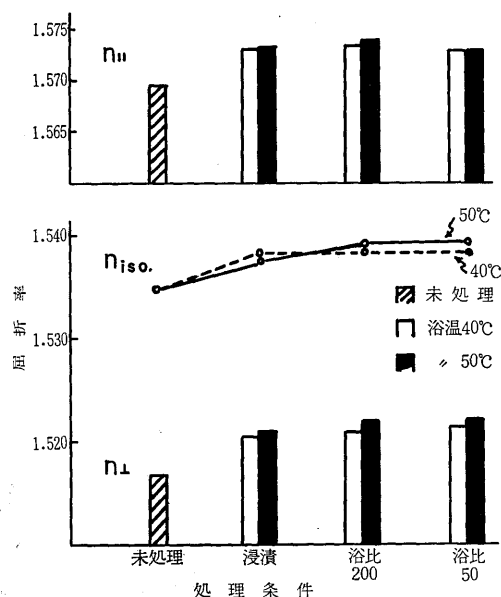


(c) 25時間処理

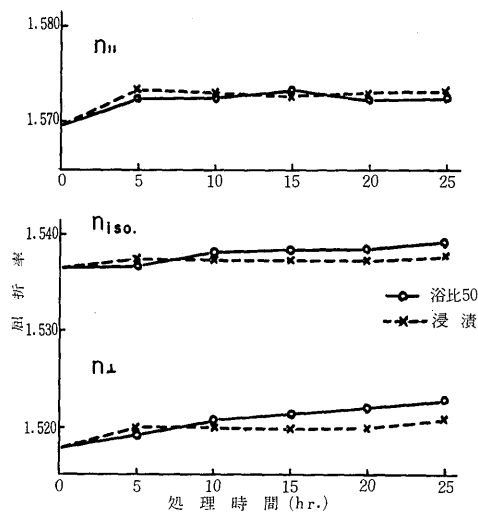
## (3) 複屈折について

結晶部の配向の低下がX線写真によって考えられたので、更にこの点を明確にするため、ナイロン-6 繊維を浴温 40°C 及び 50°C、浴比50及び200の条件にて25時間処理したものと未処理の繊維の屈折率を第1図に示したが、この結果浴比が小さい程  $n_{//}$  及び  $n_{\perp}$  の値は大きく、また浴温の高い程  $n_{//}$ 、 $n_{\perp}$  の値は共に高くなり、 $n_{iso} = \frac{1}{3}(n_{//} + 2n_{\perp})$  から求めた平均屈折率  $n_{iso}$  の値が上昇していることが認められ、 $n_{iso}$  の値が大きくなることは一般に結晶部の増加を示すと考えられているところから、われわれの場合にも洗浄操作による伸長、屈曲等の応力によって結晶化がわずかながらも促進される傾向があると思われるような結果が得られた。

第1図 処理条件と屈折率



第2図 処理時間と屈折率



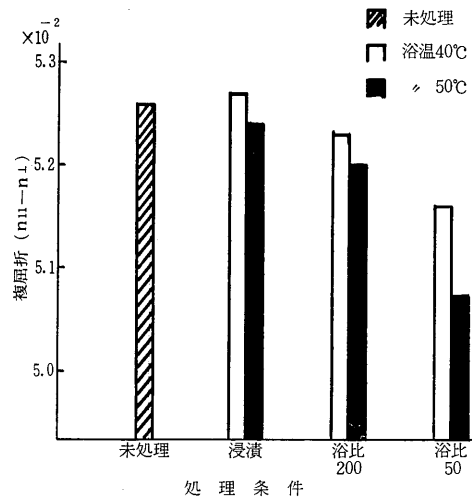
更に浴温 $50^{\circ}\text{C}$ の場合の処理時間による屈折率並びに  $n_{\text{iso}}$  の値の変化を第2図に示したが、 $n_{\text{iso}}$  の値は処理時間が長くなるに従ってわずかながら上昇する傾向が認められた。なお屈折率については水分の影響が問題とされていることから石川と同様に  $n_{//}-n_{\text{iso}}$  と  $n_{\text{iso}}-n_{\perp}$  との比を求めたところほぼ2:1に保たれていることから  $n_{\text{iso}}$  の上昇は水分の影響によるものでないと考えられた。

また配向の乱れを生じた場合には複屈折 ( $n_{//}-n_{\perp}$ ) の値が小さくなると考えられているところから洗浄処理条件と複屈折の変化との関係を求めて第3図に示した。

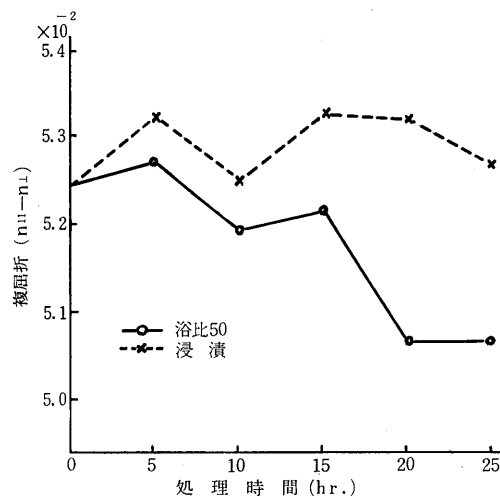
これによると、浴比が小さくなる程複屈折の値は小さくなり、一方浴温の高いものの方が浴温の低いものより複屈折が小さい値を示した。これは洗浄操作の繰返しによって配向に乱れを生ずるが浴比が小さい程また浴温の高い程、配向は乱れ易いと思われる結果である。

さらに第4図に浴比50、浴温 $50^{\circ}\text{C}$ の処理条件における処理時間と複屈折の関係を示したが、明らかに処理時間が長い程複屈折の値は低下していくことが認められた。

第3図 処理条件と複屈折



第4図 処理時間と複屈折



#### 4 総 括

以上の結果から、洗浄中に繊維に加わる伸長、屈曲その他の機械的応力によって繊維は疲労し劣化するが、その影響は繊維の微細構造にまで及び、分子鎖の切断とともにわずかではあるが分子の凝集性の増加あるいは結晶化の促進と思われる所見と、結晶部の配向に乱れを生じたと考えられる結果がX線写真においても、複屈折の値の変化からも認められた。繊維の強伸度曲線に関しては結晶化の促進と配向の乱れとは逆の作用を与えるものと思われるが、洗浄操作中にこれらの現象が同時に起きていることと、一方分子鎖切断<sup>1)</sup>が起きて分子鎖のすべりあるいは引き抜けなどを生ずると思われることなどから、前報に述べたナイロンー6繊維の強伸度曲線の挙動とは矛盾するものではないと思われる。

今後は合成繊維に比して結晶部の発達した木綿のようなセルロース系の繊維について同様の実験を行い、疲労の機構に差異があるかどうかを調査する予定である。

なお、試料のナイロンー6繊維は東レ株式会社の提供によるもので感謝の意を表します。

#### 引 用 文 献

- 1) 木藤，西沢；家政学雑誌 23, 51 (1972)
- 2) 小林；高分子の重合度測定，共立出版 (1964)
- 3) 高沢，黒木；繊維学会誌，24, 185 (1968)
- 4) 石川；絹糸の構造，千曲会出版部，396 (1957)
- 5) 小原；顕微鏡による繊維研究法，紡織雑誌社，823 (1941)
- 6) D.C.Prevorsek, W.J.Lyons；Textile Research J. 32, 750 (1962)